

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 750 693

②1 N° d'enregistrement national : **96 08460**

⑤1 Int Cl⁸ : C 01 G 23/053, A 61 K 7/42

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 08.07.96.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 09.01.98 Bulletin 98/02.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦2 Inventeur(s) : CHOPIN THIERRY et DUPUIS
DOMINIQUE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 DISPERSION DE DIOXYDE DE TITANE, POUDRE A BASE DE DIOXYDE DE TITANE, LEUR UTILISATION
DANS LES FORMULATIONS COSMETIQUES.

⑤7 La présente invention concerne une dispersion de par-
ticules de dioxyde de titane anatase obtenue par:

1. Hydrolyse d'un composé du titane A en présence d'au
moins un composé B choisi notamment parmi:

(i) les acides qui présentent:
- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupe-
ments hydroxyles et/ou amines,
- soit au moins deux groupements carboxyles et au
moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

(ii) certains acides phosphoriques organiques, et en pré-
sence de germes de dioxyde de titane anatase présentant
une taille d'au plus 8 nm et dans un rapport pondéral ex-
primé en TiO_2 présent dans les germes/titane présent
avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse,
exprimé en TiO_2 , compris entre 0,01% et 3%.

2. Récupération des particules obtenues à la suite de
l'hydrolyse et remise en dispersion de ces particules.

3. Traitement des particules issues de l'étape 2 par préci-
pitation d'une couche d'au moins un composé du cérium
et/ou du fer.

4. Traitement des particules issues de l'étape 3 par préci-
pitation d'une couche d'au moins un sel, oxyde ou hydro-
xyde métallique sous forme simple ou mixte.

L'invention concerne aussi une poudre à base de

dioxyde de titane obtenue par élimination de l'eau de la dis-
persion ci-dessus définie.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation de cette dispersion
ou de cette poudre pour la préparation de formulations
pour cosmétiques, pour vernis, pour peintures, dans les
plastiques, et en particulier de compositions cosmétiques
anti-UV.

FR 2 750 693 - A1



DISPERSION DE DIOXYDE DE TITANE, POUDRE A BASE DE DIOXYDE DE TITANE LEUR UTILISATION DANS LES FORMULATIONS COSMETIQUES

5 La présente invention concerne une nouvelle dispersion de dioxyde de titane anatase présentant des propriétés anti-UV, utilisable notamment dans les formulations cosmétiques.

10 Il est connu d'utiliser le dioxyde de titane en tant qu'agent anti-UV dans de nombreuses applications en particulier en cosmétique.

 Le dioxyde de titane utilisé est en général de type cristallin rutile car ce dernier présente de plus faibles propriétés photocatalytiques que l'anatase. Ce point est essentiel, car le dioxyde de titane photocatalytique dégrade en présence de lumière les composés organiques qui se trouvent à son contact. Cette propriété présente de grands
15 inconvénients essentiellement dans le domaine de la cosmétique.

 Le dioxyde de titane de type cristallin anatase, étant connu pour ses propriétés photocatalytiques élevées n'est donc pas utilisé dans ces applications. Pourtant, il présente sous certains aspects des avantages plus intéressants que le dioxyde de titane type rutile. En particulier, on contrôle facilement sa taille : il est donc aisé d'obtenir
20 des particules de dioxyde de titane anatase de faible taille, et qui incorporées dans des formulations sont invisibles. Au contraire, le dioxyde de titane rutile donne souvent un aspect blanchâtre aux formulations. Dans les formulations cosmétiques, on observe, lors de leur application, un blanchiment sur la peau.

 D'un autre côté, le blocage des propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane
25 de type cristallin anatase est difficile. Il a déjà été proposé de bloquer cette propriété par dépôt de couches de sels, oxydes ou hydroxydes métalliques tels que silice ou alumine à la surface des particules. Cependant, ce traitement n'est pas toujours suffisant, et lorsque le dioxyde de titane traité est utilisé dans des formulations organiques, notamment les formulations cosmétiques, on observe en l'absence d'oxygène un
30 bleuissement des formulations correspondant à la dégradation photocatalytique des composants de la formule.

 Un but de la présente invention est de proposer un dioxyde de titane de type cristallin anatase dont les propriétés photocatalytiques seraient contrôlées de manière à
35 pouvoir l'utiliser dans des formulations à base de composés organiques, sans dégrader les autres composants des formulations ou les substrats sur lesquels elles sont déposées et en évitant notamment le bleuissement caractéristique des formulations cosmétiques.

Dans ce but, l'invention concerne une dispersion de particules de dioxyde de titane anatase obtenue par :

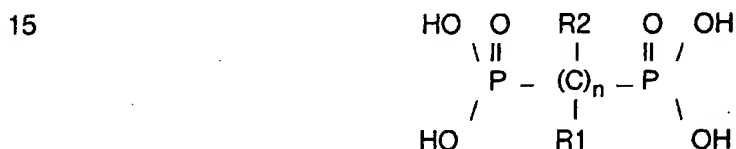
1. hydrolyse d'au moins un composé du titane A en présence d'au moins un
5 composé B choisi parmi :

(i) les acides qui présentent :

- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,

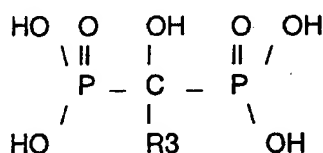
- soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement
10 hydroxyle et/ou amine,

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :



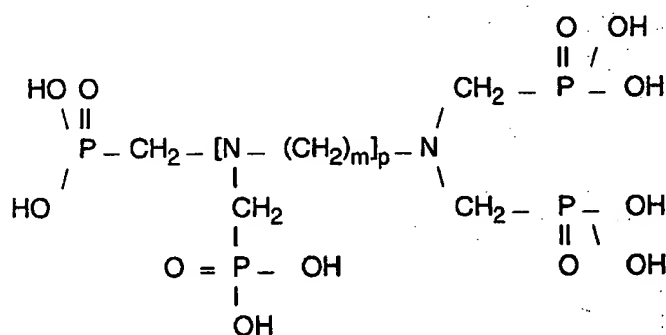
20

25



30

35



40

dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R1, R2, R3 identiques ou différents représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,

(iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

45

et en présence de germes de dioxyde de titane anatase présentant une taille d'au plus 8 nm et dans un rapport pondéral exprimé en TiO₂ présent dans les germes/titane

présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en TiO_2 , compris entre 0,01% et 3 %.

2. récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et remise en dispersion de ces particules,

5 3. traitement des particules issues de l'étape 2 par précipitation d'une couche d'au moins un composé du cérium et/ou du fer,

4. traitement des particules issues de l'étape 3 par précipitation d'une couche d'au moins un sel, oxyde ou hydroxyde métallique sous forme simple ou mixte.

Dans ce but, l'invention concerne également une poudre à base de dioxyde de titane obtenue par élimination de l'eau de la dispersion ci-dessus définie.

L'invention concerne aussi l'utilisation de cette dispersion et de cette poudre en tant qu'agent anti-UV dans les formulations pour cosmétiques ; et plus particulièrement une composition cosmétique anti-UV comprenant au moins une dispersion et/ou au moins une poudre selon l'invention, en quantité telle que la teneur de ladite composition en dioxyde de titane est d'au moins 1 %, de préférence d'au plus 25 % en poids.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

20 L'invention concerne tout d'abord une dispersion de particules de dioxyde de titane anatase obtenue par :

1. hydrolyse d'au moins un composé du titane A en présence d'au moins un composé B choisi parmi :

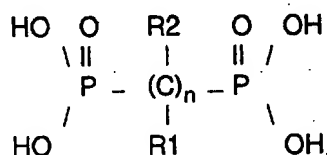
(i) les acides qui présentent :

25 - soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,

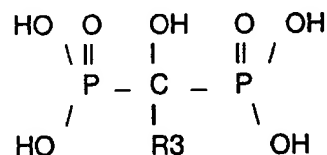
- soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :

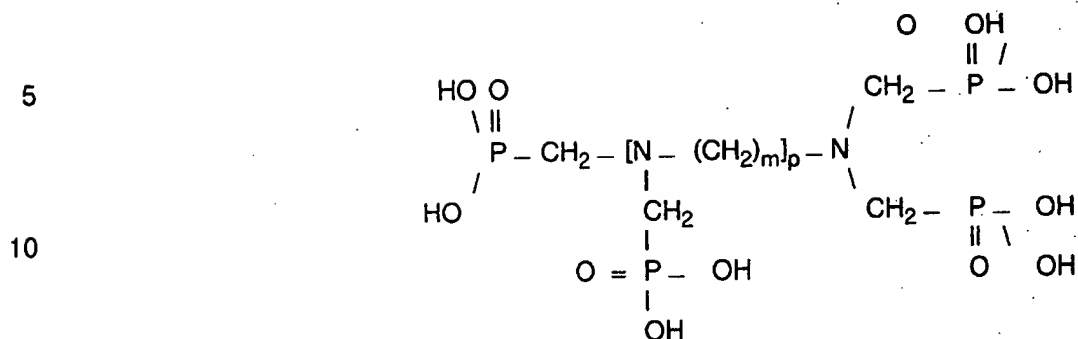
30



35



40



15 dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R1, R2, R3 identiques ou différents représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,

(iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

20 et en présence de germes de dioxyde de titane anatase présentant une taille d'au plus 8 nm et dans un rapport pondéral exprimé en TiO_2 présent dans les germes/titane présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en TiO_2 , compris entre 0,01 % et 3 %.

2. récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et remise en
25 dispersion de ces particules,

3. traitement des particules issues de l'étape 2 par précipitation d'une couche d'au moins un composé du cérium et/ou du fer,

4. traitement des particules issues de l'étape 3 par précipitation d'une couche d'au moins un sel, oxyde ou hydroxyde métallique sous forme simple ou mixte.

Par dispersion de particules de dioxyde de titane, on entend ici et pour toute la description tout système constitué de fines particules de dimensions colloïdales à base d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) de titane, en suspension dans une phase liquide notamment aqueuse. On notera que le titane peut se trouver soit totalement sous forme de colloïdes, soit simultanément sous forme d'ions et de colloïdes, sans toutefois que la proportion représentée par la forme ionique n'excède 10 % environ du total du titane dans la dispersion de particules colloïdales. Selon l'invention, on met de préférence en oeuvre des dispersions colloïdales dans lesquelles le titane est totalement sous forme colloïdale.

40 Le procédé de préparation de la dispersion selon la présente invention comprend donc plusieurs étapes et en premier lieu une étape d'hydrolyse d'une solution de départ

comprenant un composé du titane A, un composé B tel que défini précédemment et des germes de dioxyde de titane.

5 Cette solution de départ, destinée à être hydrolysée, est de préférence totalement aqueuse ; éventuellement on peut ajouter un autre solvant, un alcool par exemple, à condition que le composé du titane A et le composé B utilisés soient alors substantiellement solubles dans ce mélange.

En ce qui concerne le composé du titane A, on utilise en général un composé choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les alcoxydes de titane, les sulfates et plus particulièrement les sulfates synthétiques.

10 On entend par sulfates synthétiques des solutions de sulfates de titanyle réalisées par échange d'ions à partir de solutions de chlorure de titane très pures ou par réaction d'acide sulfurique sur un alcoxyde de titane.

De préférence, on opère avec des composés du titane du type halogénure ou oxyhalogénure de titane. Les halogénures ou les oxyhalogénures de titane plus
15 particulièrement utilisés dans la présente invention sont les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures (respectivement les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures et les oxyiodures) de titane.

Selon un mode particulièrement préféré, le composé du titane est l'oxychlorure de titane TiOCl_2 .

20 La quantité de composé de titane A présente dans la solution à hydrolyser n'est pas critique.

La solution initiale contient en outre au moins un composé B tel que défini précédemment. A titre d'exemples non limitatifs de composés B entrant dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment :

- 25 - les acides hydroxypolycarboxyliques, et plus particulièrement les acides hydroxydi- ou hydroxytricarboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide maléique et l'acide tartrique.
- les acides (polyhydroxy)monocarboxyliques, comme par exemple l'acide glucoheptonique et l'acide gluconique,
 - 30 - les acides poly(hydroxycarboxyliques), comme par exemple l'acide tartrique,
 - les monoacides dicarboxyliques et leurs amides correspondantes, comme par exemple l'acide aspartique, l'asparagine et l'acide glutamique,
 - les aminoacides monocarboxyliques, hydroxylés ou non, comme par exemple la lysine, la sérine et la thréonine,
 - 35 - l'aminotriphosphonate de méthylène, l'éthylènediaminotétraphosphonate de méthylène, le triéthylènetétraaminoheptaphosphonate de méthylène, le tétraéthylènepentaaminoheptaphosphonate de méthylène, le pentaéthylènehexaaminooctaphosphonate de méthylène,

- le diphosphonate de méthylène; de 1,1' éthylène; de 1,2 éthylène; de 1,1' propylène; de 1,3 propylène; de 1,6 hexaméthylène; le 2,4 dihydroxypentaméthylène - 2,4 diphosphonate; le 2,5 dihydroxyhexaméthylène - 2,5 disphosphonate ; le 2,3 dihydroxybutylène - 2,3 diphosphonate ; le 1 hydroxybenzyle - 1,1' diphosphonate ; le 1 aminoéthylène 1-1' diphosphonate ; l'hydroxyméthylène diphosphonate ; le 1 hydroxyéthylène 1,1' diphosphonate ; le 1 hydroxypropylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxybutylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxyhexaméthylène - 1,1' diphosphonate.

Comme déjà indiqué, il est également possible d'utiliser à titre de composé B tous les sels des acides précités. En particulier, ces sels sont soit des sels alcalins, et plus particulièrement des sels de sodium, soit des sels d'ammonium.

Ces composés peuvent être choisis aussi parmi l'acide sulfurique et les sulfates d'ammonium, de potassium,...

De préférence, les composés B tels que définis ci-dessus sont des composés hydrocarbonés de type aliphatique. Dans ce cas, la longueur de la chaîne principale hydrocarbonée n'excède pas de préférence 15 atomes de carbone, et plus préférentiellement 10 atomes de carbone.

La quantité de composé B n'est pas critique. D'une manière générale, la concentration molaire du composé B par rapport à celle du composé du titane A est comprise entre 0,2 et 10 % et de préférence entre 1 et 5 %.

Enfin la solution de départ comprend des germes de dioxyde de titane utilisés d'une manière spécifique.

Ainsi, les germes de dioxyde de titane utilisés dans la présente invention doivent présenter tout d'abord une taille inférieure à 8 nm, mesurée par diffraction X. De préférence, on utilise des germes de dioxyde de titane présentant une taille comprise entre 3 et 5 nm.

Ensuite, le rapport pondéral du dioxyde de titane présent dans les germes sur le titane présent dans le milieu d'hydrolyse avant introduction des germes - c'est-à-dire apporté par le composé du titane A - et exprimé en TiO_2 est compris entre 0,01 et 3 %. Ce rapport peut être préférentiellement compris entre 0,05 et 1,5 %. La réunion de ces deux conditions sur les germes (taille et rapport pondéral) associée au procédé tel que décrit précédemment permet de contrôler précisément la taille finale des particules de dioxyde de titane en associant à un taux de germes une taille de particule. On peut ainsi obtenir des particules dont la taille varie entre 25 et 100 nm.

On utilise des germes de dioxyde de titane sous forme anatase de manière à induire la précipitation du dioxyde de titane sous forme anatase. Généralement, du fait de leur petite taille, ces germes se présentent plutôt sous la forme d'anatase mal cristallisé. Les germes se présentent habituellement sous la forme d'une suspension

aqueuse constituée de dioxyde de titane. Ils peuvent être généralement obtenus de manière connue par un procédé de neutralisation d'un sel de titane par une base.

L'étape 1 consiste à réaliser l'hydrolyse de cette solution de départ par tout moyen connu de l'homme du métier et en général par chauffage. Dans ce dernier cas, l'hydrolyse peut de préférence être effectuée à une température supérieure ou égale à 70°C. On peut aussi travailler dans un premier temps à une température inférieure à la température d'ébullition du milieu puis maintenir le milieu d'hydrolyse en palier à la température d'ébullition.

Une fois l'hydrolyse réalisée, le dioxyde de titane obtenu est récupéré au cours de l'étape 2 par séparation du solide précipité des eaux mères avant d'être redispersé dans un milieu liquide de manière à obtenir une dispersion de dioxyde de titane. Ce milieu liquide peut être acide ou basique. Il s'agit de préférence d'une solution basique, par exemple d'une solution aqueuse de soude.

Selon une variante particulière, au cours de l'étape 2, après la récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et avant leur remise en dispersion, on neutralise les particules et on leur fait subir au moins un lavage. Les particules peuvent être récupérées par exemple par centrifugation de la solution issue de l'hydrolyse, elles sont ensuite neutralisées par une base, par exemple une solution d'ammoniaque ou de soude, puis on les lave en les redispersant dans une solution aqueuse, enfin les particules sont séparées de la phase aqueuse de lavage. Après éventuellement un ou plusieurs autres lavages du même type, les particules sont remises en dispersion dans une solution acide ou basique.

L'extrait sec la dispersion à la suite de l'étape 2 n'est pas critique, il est en général de l'ordre de 25 % en poids.

Il peut être avantageux d'introduire des dispersants entre les étapes 2 et 3 et/ou au cours de l'étape 2.

Ces dispersants peuvent être choisis parmi les acides polycarboxyliques et leurs sels, tels que les sels de métaux alcalins ou d'ammonium. On peut par exemple utiliser : les acides polyacryliques substitués ou non, les copolymères acryliques, ces derniers peuvent comprendre des unités monomères telles que des dérivés de l'acide sulfonique, par exemple l'acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique.

En général, les dispersant présentent une masse moléculaire comprise entre 1000 et 400 000.

On peut utiliser également de la polyvinylpyrrolidone (PVP), par exemple de masse moléculaire 40 000.

Ces dispersants sont en général utilisés dans une quantité dans une quantité d'au moins 1 % en poids par rapport au dioxyde de titane, de préférence d'au plus 35 %.

5 Au cours de l'étape 3, on précipite une couche d'au moins un composé du cérium et/ou du fer à la surface des particules de dioxyde de titane.

Ces composés sont en général des sels, oxydes ou hydroxydes de cérium ou de fer. De préférence, il s'agit d'hydroxydes. Pour le cérium, il peut s'agir d'un sel de cérium choisi parmi l'acétate de cérium, le sulfate de cérium ou le chlorure de cérium.

10 De même, pour le dépôt du fer, il peut s'agir d'un chlorure, d'un sulfate ou d'un acétate de fer.

L'utilisation de nitrate de cérium ou de nitrate de fer est fortement déconseillée, car le traitement obtenu peut avoir tendance à ne pas procurer l'effet recherché et de conduire, au contraire, à un effet de photo-bleuissement de la formulation dans laquelle la dispersion de dioxyde de titane serait utilisée.

15 Il est possible de ne précipiter que des composés du cérium ou que des composés du fer ou à la fois des composés du cérium et des composés du fer. La quantité totale en ces composés du cérium et/ou du fer est telle que le rapport en poids du cérium, exprimé en CeO_2 , et du fer, exprimé en Fe_2O_3 , sur le dioxyde de titane est d'au moins 1 % en poids, de préférence d'au plus 50, encore plus préférentiellement compris entre 5 et 30 %.

20 Le traitement de l'étape 3 peut être réalisé par introduction dans la dispersion de l'étape 2 de précurseurs des composés du cérium et/ou du fer, en général sous forme de solutions aqueuses de sels, puis modification du pH pour obtenir la précipitation de ces composés sur les particules de dioxyde de titane. En général, la précipitation des sels est obtenue pour un pH compris entre 4 et 10.

25 Selon un mode préférentiel, cette couche est obtenue par précipitation de l'acétate de cérium et/ou du chlorure de fer.

Il est possible de chauffer la dispersion de particules au cours de cette étape.

30 Selon une première variante, on effectue le traitement de l'étape 3 en chauffant. Selon une deuxième variante, on réalise le traitement de l'étape 3 à température ambiante puis on chauffe le milieu réactionnel obtenu. En général, la température de traitement ou post-traitement est d'au moins 25 °C.

Au cours de l'étape 4, on précipite une couche d'au moins un sel, oxyde ou hydroxyde métallique à la surface des particules de dioxyde de titane.

Ces composés métalliques peuvent être en particulier choisis parmi SiO_2 , ZrO_2 , les oxydes ou hydroxydes de l'aluminium, de zinc, de titane ou d'étain sous forme

simple ou mixte. Par mixte, on entend un composé métallique à base d'au moins deux des éléments précités (silicoaluminates, ...).

Le traitement de l'étape 4 peut être réalisé par introduction dans la dispersion issue de l'étape 3 de précurseurs des composés métalliques, en général sous forme de solutions aqueuses de sels, puis, modification du pH pour obtenir la précipitation de ces composés sur les particules de dioxyde de titane.

De préférence, on effectue le traitement de l'étape 4 à une température d'au moins 50 °C.

Selon un mode préféré, on précipite à la surface des particules une couche d'au moins un sel, oxyde ou hydroxyde de silicium ou d'aluminium sous forme simple ou mixte.

Selon ce mode, on réalise cette précipitation par introduction de composés du silicium et/ou d'aluminium et ajustement du pH.

Cette précipitation peut être réalisée à pH acide ou basique. Le pH est contrôlé par l'ajout d'un acide tel que l'acide sulfurique ou par l'introduction simultanée et/ou alternative d'un composé alcalin du silicium et d'un composé acide de l'aluminium. De préférence, au cours de cette étape 4, le pH est compris entre 8 et 10.

On peut précipiter le composé du silicium à partir d'un sel de silicium tel qu'un silicate alcalin.

Le composé de l'aluminium peut être précipité à partir d'un sel d'aluminium tel que le sulfate d'alumine, l'aluminate de soude, le chlorure basique d'aluminium, l'hydroxyde d'aluminium diacétate.

Les particules issues de l'étape 4 peuvent être ensuite éventuellement traitées de manière à être compatibilisées. Cette compatibilisation vise à favoriser leur dispersion en milieu organique. Elle peut être réalisée par exemple par atomisation en présence d'un acide gras tel que l'acide stéarique, d'un sel métallique d'un acide gras, ou encore par greffage d'un trialkoxysilane, ...

La quantité de sel, oxyde ou hydroxyde métalliques précipités est fonction de l'application à laquelle les particules sont destinées. En général, on précipite une quantité de sel, oxyde ou hydroxyde telle que le rapport en poids de ces composés métalliques sur le dioxyde de titane est d'au plus 60 % en poids. De préférence, lorsque les dispersions sont utilisées en application cosmétique, ce rapport est d'au plus 20 %, encore plus préférentiellement d'au plus 15 % en poids.

Cette quantité de sel, oxyde ou hydroxyde métalliques est mesurée sur les particules de la dispersion finale par fluorescence X.

On peut, après l'étape 4, récupérer les particules obtenues à la suite du traitement et les remettre en dispersion. Les particules de dioxyde de titane sont alors récupérées par séparation du milieu liquide avant d'être redispersées dans un autre milieu liquide de

manière à obtenir une dispersion de particules de dioxyde de titane. Ce milieu liquide peut être acide ou basique, de préférence, il s'agit une solution basique présentant un pH de l'ordre de 8 - 9.

5 Le diamètre moyen des particules de la dispersion selon l'invention est compris entre 25 et 100 nm, mesuré par microscopie électronique par transmission (MET).

Habituellement, les dispersions d'oxyde de titane selon la présente invention présentent un indice de dispersion d'au plus 1,3 et de préférence d'au plus 1,1.

L'indice de dispersion est déterminé par la formule :

10

$$I = \frac{\varnothing_{\text{volume}}}{\varnothing_{\text{nombre}}}$$

dans laquelle :

- $\varnothing_{\text{volume}}$ est le diamètre moyen des particules en volume,

15

- $\varnothing_{\text{nombre}}$ est le diamètre moyen des particules en nombre.

L'indice de dispersion est mesuré par Diffusion Quasi Elastique de la Lumière (DQEL) à l'aide d'un appareil NICOMP.

20 En général, les dispersions de particules d'oxyde de titane selon l'invention présentent une proportion de solide en suspension dans la dispersion comprise entre 10 et 60 % en poids.

Ces dispersions de particules présentent habituellement un degré de pureté élevé, compatible avec une application en cosmétique. D'autre part, ces dispersions sont habituellement très stables. Elles peuvent ainsi être conservées plus d'un an sans qu'une remise en dispersion soit nécessaire.

25 En général, les particules de la dispersion selon l'invention présentent une surface spécifique d'au moins 50 m²/g.

30 Cette surface spécifique est une surface BET. On entend par surface BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the american Society", 60, 309 (1938).

35 L'invention concerne aussi une poudre à base de dioxyde de titane obtenue par élimination de l'eau de la dispersion telle que définie précédemment. L'eau peut par exemple être éliminée par atomisation.

Elle comprend des agglomérats de particules d'oxyde de titane sous forme anatase, la taille des agglomérats étant comprise entre 1 et 40 μm et celle des particules entre 25 et 100 nm. Ces tailles sont mesurées par MET.

Comme pour les particules des dispersions, les particules formant les agglomérats
5 se présentent sous forme anatase

Cette poudre est généralement dispersible dans l'eau ou en milieu organique s'il y a eu compatibilisation suite au traitement de l'étape 4.

Comme les dispersions décrites précédemment, cette poudre présente habituellement un degré de pureté élevé, compatible avec une application cosmétique.

10

L'invention concerne également l'utilisation de la dispersion et de la poudre précédemment décrites en tant qu'agent anti-UV. Elles peuvent notamment être utilisées en tant qu'agent anti-UV dans les formulations pour cosmétiques, vernis,
15 peintures et dans les plastiques.

Introduites dans les formulations cosmétiques, ces dispersions ou poudres de dioxyde de titane permettent d'obtenir un indice FPS (Facteur de Protection Solaire) d'au moins 25.

D'autre part, les formulations obtenues sont photostables, c'est-à-dire qu'elles ne
20 présentent pas de bleuissement après exposition aux UV selon le test défini dans les exemples.

Elles sont stables au stockage.

D'ailleurs, l'invention concerne des compositions cosmétiques anti-UV comprenant au moins une dispersion et/ou au moins une poudre selon l'invention, en quantité telle
25 que la teneur en dioxyde de titane dans lesdites compositions est d'au moins 1 %, de préférence d'au plus 25 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 2 et 10 % en poids.

Il est possible d'introduire dans les compositions cosmétiques plusieurs dispersions selon l'invention présentant des tailles de particules différentes.

30 Les compositions faisant l'objet de l'invention peuvent être formulés en un grand nombre de types de produits, comme les produits solaires type gels, lotions, huiles, crèmes, et plus généralement les produits de maquillage, les autobronzants, les produits de soin, les capillaires, les écrans totaux pour les lèvres et bien d'autres compositions du même type.

35 On entend par le terme composition ou formulation cosmétique tous les produits ou préparations cosmétiques comme celles décrites dans l'annexe I ("illustrative list by category of cosmetic products") de la directive européenne n° 76/768/CEE du 27 juillet 1976 dite directive cosmétique.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent faire appel à un véhicule, ou un mélange de plusieurs véhicules, qui jouent un rôle de diluant, dispersant ou de support pour les autres constituants de la composition et permettent leur répartition lorsque la composition est étalée sur la peau ou les cheveux.

5 Les véhicules autres que l'eau peuvent être des émoullents liquides ou solides, des solvants, des humectants, des épaississants ou des poudres. On peut par exemple utiliser seuls ou en mélange les types de véhicules suivants :

- des émoullents tels que l'alcool stéarique, le glycéryl monoricinoléate, l'alcool oléique, l'alcool cétylique, l'isopropyl isostéarate, l'acide stéarique, l'isobutyl palmitate, 10 l'isocétyl stéarate, l'isopropyl laurate, l'hexyl laurate, le décyloléate, l'octadécane-2-ol, l'alcool isocétylique, l'alcool eicosanylique, l'alcool behenylque, le cétylpalmitate, les huiles silicones telles que le diméthylpolysiloxane, le di-n-butyl sebacate, l'isopropyl myristate, l'isopropyl palmitate, l'isopropyl stéarate, le butyl stéarate, le polyéthylène glycol, la lanoline, le beurre de coco, l'huile de graine de coton, l'huile d'olive, l'huile de 15 palme, l'huile de colza, l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile d'avocat, l'huile d'amande, l'huile de sésame, l'huile de noix de coco, l'huile d'arachide, l'huile de castor, l'huile minérale, le myristate de butyl, l'acide isostéarique, l'acide palmitique, l'isopropyl linoléate, le lauryl lactate, le décyl oléate, le pyristyl myristate ;

- des propulseurs tels que : propane, butane, isobutane, diméthyléther, dioxyde de 20 carbone, dioxyde d'azote ;

- des solvants tels que : éthanol, chlorure de méthylène, isopropanol, acétone, éthylène glycol monoéthyl éther, diéthylène glycol monobutyl éther, diéthylène glycol monoéthyl éther, oxyde de diméthylsulfure, diméthylformamide, tétrahydrofurane ;

- des poudres telles que craie, talc, kaolin, amidon, gommes, silice colloïdale, 25 polyacrylate de sodium, smectites de tétraalkyl et/ou trialkyl aryl ammonium, magnésioaluminosilicate chimiquement modifié, montmorillonite organiquement modifié, silicate d'aluminium hydraté, fumée de silice, polycarboxyvinyle, carboxyméthylcellulose de sodium, éthylène glycol monostéarate.

30 Les compositions selon l'invention comprennent habituellement de 10 à 99 % en poids d'au moins un véhicule tel que décrit précédemment.

De préférence, les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'émulsions, dans lesquelles un composant huileux est présent avec un émulsifiant de 35 manière à former une émulsion huile dans l'eau ou eau dans l'huile, selon la valeur de la balance hydrophile/lipophile (HLB).

Ainsi, les compositions selon l'invention peuvent comprendre un ou plusieurs composants huileux ou composants ayant les propriétés d'une huile.

Il peut s'agir d'huiles végétales ou minérales, telles que celles proposées dans la liste des émoullients ci-dessus. On peut également utiliser des huiles silicones, volatiles ou non, tels que des polydiméthylsiloxanes.

Ces composants huileux peuvent représenter jusqu'à 90 %, de préférence de 10 à 80 %, du volume de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre également un ou plusieurs émoullifiants. Selon la nature de ces émoullifiants, les compositions se présenteront sous la forme d'une émulsion huile dans l'eau ou eau dans l'huile.

Pour la préparation d'une émulsion type eau dans l'huile, le ou les émoullifiants choisis doivent présenter une HLB moyenne comprise entre 1 et 6. Pour la préparation d'une émulsion type huile dans l'eau, le ou les émoullifiants choisis doivent présenter une HLB moyenne comprise supérieure à 6. La quantité de ces émoullifiants dans les compositions selon l'invention peuvent varier entre 1 et 50 % en poids, de préférence entre 2 et 20 %.

Ces compositions cosmétiques peuvent aussi contenir des agents tensioactifs qui servent à disperser, émulsionner, solubiliser, stabiliser divers composés utilisés pour leurs propriétés émoullientes ou humectantes. Ces agents tensioactifs sont utilisés dans ces compositions à des concentrations variant de 0,05 à 50 % en poids de la préparation. On retrouve ainsi des tensioactifs anioniques, non-ioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères ou des mélanges de ces tensioactifs, tels que :

- des tensioactifs anioniques :

. les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C_8-C_{20} , de préférence en $C_{10}-C_{16}$, R' un radical alkyle en C_1-C_6 , de préférence en C_1-C_3 et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en $C_{14}-C_{16}$;

. les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $C_{10}-C_{24}$, de préférence en $C_{12}-C_{20}$ et tout particulièrement en $C_{12}-C_{18}$, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP ;

. les alkylamides sulfates de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C_2-C_{22} , de préférence en C_6-C_{20} , R' un radical alkyle en C_2-C_3 , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus,

ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

- . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB - A - 1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates, le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);

- des agents tensio-actifs non-ioniques :

- . les alkylphénols polyoxyalkylés (polyéthoxyéthylés, polyoxypropylés, polyoxybutylés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylés ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;

- . les glucosamides, glucamides ;

- . les glycérolamides dérivés de N-alkylamines (US-A-5,223,179 et FR-A-1,585,966)

- . les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylés (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.

- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;

- . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;

- . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 et leurs polyoxyalkylés;

- . les amides d'acides gras en C₈-C₂₀

- . les acides gras éthoxylés

- . les amides, amines, amidoamines éthoxylées

- des agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques :**

- . les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les alkylampho-propionates ou -dipropionates, les alkylsulfates, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'AMPHIONIC XL®

commercialisé par RHONE-POULENC, AMPHOLAC 7T/X® et AMPHOLAC 7C/X® commercialisés par BEROL NOBEL sont utilisés pour diminuer l'irritation provoquée par les autres agents tensioactifs, principalement les agents tensioactifs anioniques.

5 On peut également utiliser un émulsifiant choisi parmi ceux de la liste suivante :

	Nom chimique de l'émulsifiant	Nom commercial	HLB
	trioléate sorbitan	Arlacel 85	1,8
10	tristéarate sorbitan	Span 65	2,1
	glycerol monooléate	Aldo MD	2,7
	glycerol monostéarate	Atmul 84S	2,8
	glycerol monolaurate	Aldo MC	3,3
	sesquioleate sorbitan	Arlacel 83	3,7
15	monooleate sorbitan	Arlacel 80	4,3
	monostéarate sorbitan	Arlacel 60	4,7
	polyoxyéthylène stéaryl éther	Brij 72	4,9
	polyoxyéthylène sorbitol dérivé de cire d'abeille	G-1702	5
20	polyglyceryl-3 diisostéarate	Plurol Diisostéarique	6
	PEG 200 dilaurate	Emerest 2622	6,3
	monopalmitate sorbitan	Arlacel 40	6,7
	PEG 200 monostéarate	Tegester PEG 200 MS	8,5
	sorbitan monolaurate	Arlacel 200	8,6
25	PEG 400 dioléate	Tegester PEG 400-DO	8,8
	polyoxyéthylène (5) monostéarate	Ethofat 60-16	9,0
	polyoxyéthylène (4) sorbitan monostéarate	Tween 61	9,6
	polyoxyéthylène (4) lauryléther	Brij 30	9,7
30	polyoxyéthylène (5) sorbitan monooléate	Tween 81	10,0
	PEG 300 monooléate	Neutronyx 834	10,4
	polyoxyéthylène (20) sorbitan tristéarate	Tween 65	10,5
35	polyoxyéthylène (20) sorbitan trioléate	Tween 85	11,0
	polyoxyéthylène monostéarate	Myrj 45	11,1
	PEG 400 monooléate	Emerest 2646	11,7
	PEG 400 monostéarate	Tegester PEG 400	11,9

	polyoxyéthylène 10 monooléate	Ethofat 0/20	12,2
	polyoxyéthylène 10 stéaryl éther	Brij 76	12,4
	polyoxyéthylène 10 cétyl éther	Brij 56	12,9
	polyoxyéthylène (4) sorbitan		
5	monolaurate	Tween 21	13,3
	PEG 600 monooléate	Emerest 2660	13,7
	PEG 1000 dilaurate	Kessco	13,9
	polyoxyéthylène sorbitol dérivé de la lanoline	G-1441	14,0
10	polyoxyéthylène (12) lauryl éther	Ethosperse LA-12	14,4
	PEG 1500 dioléate	Pegosperse 1500	14,6
	polyoxyéthylène (14) laurate	Arosurf HFL-714	14,8
	polyoxyéthylène (20) sorbitan monostéarate	Tween	14,9
15	polyoxyéthylène (20) sorbitan monooléate	Tween 80	15,0
	polyoxyéthylène (20) stéaryl éther	Brij 78	15,3
	polyoxyéthylène (20) sorbitan monopalmitate	Tween 40	15,6
20	polyoxyéthylène (20) cétyl éther	Brij 58	15,7
	polyoxyéthylène (25) oxypropylène	Monostéarate G-2162	16,0
	polyoxyéthylène (20) sorbitol monolaurate	Tween 20	16,7
	polyoxyéthylène (23) lauryl éther	Brij 35	16,9
25	polyoxyéthylène (50) monostéarate	Myrj 53	17,9
	PEG 4000 monostéarate	Pegoperse 4000 MS	18,7

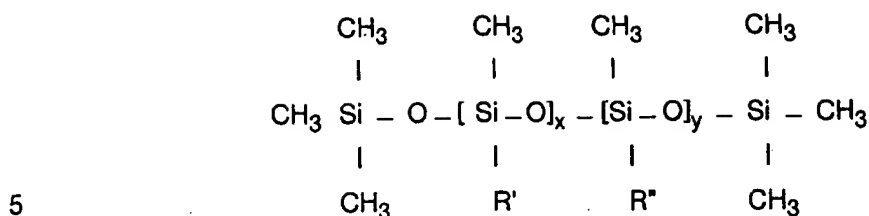
Les compositions selon l'invention peuvent comprendre de l'eau dans une teneur pouvant aller jusqu'à 80 % en volume, de préférence comprise entre 5 et 80 %.

30

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre en outre un agent tensio-actif siliconé de haut poids moléculaire, qui peut être un émulsifiant utilisé à la place de ceux mentionnés ci-dessus.

Cet agent peut être un diméthylpolysiloxane de haut poids moléculaire avec des chaînes polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène ayant un poids moléculaire compris entre 10 000 et 50 000 et de structure :

35



, dans laquelle :

- les groupes R' et R'' sont choisis parmi H, les alkyl en C₁-C₁₈ et [CH₂CH₂O]_a[CH₂CH(CH₃)O]_bH, l'un des groupes R' et R'' peut être le lauryl, l'autre
- 10 ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 5000,
- a est compris entre 9 et 115, de préférence entre 10 et 114
- b est compris entre 0 et 50, de préférence entre 0 et 49,
- x est compris entre 133 et 673, de préférence entre 388 et 402
- y est compris entre 25 et 0,25, de préférence entre 15 et 0,75.

15 Le diméthylpolysiloxane peut être utilisé sous la forme d'une dispersion dans un siloxane volatile, cette dispersion comprenant de 1 à 20 % en volume de diméthylpolysiloxane.

Les diméthylpolysiloxanes peuvent être choisis parmi les cyclométhicone et diméthicone copolyols, tels que DC 3225C de Dow Corning ou le lauryl méthicone

20 copolyol tel que le DC Q2-5200 de Dow Corning.

Il peut s'agir aussi du Mirasil DMCO de Rhône-Poulenc, du cetyl diméthicone copolyol Abil AM90 de TH. Goldschmidt AG.

La composition selon l'invention peut comprendre jusqu'à 25 % en poids d'un tel agent tensio-actif.

25

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre également un filtre solaire organique, tel que par exemple :

	Nom CTFA	Nom commercial	Commercialisé par
30	Benzophénone-3	UVINUL M-40	BASF
	Benzophénone-4	UVINUL MS-40	BASF
	Benzophénone-8	SPECRA-SORB UV-24	American Cyanamid
	Glyceryl PABA	NIPA GMPA	Nipa Labs
35	Octocrylène	UVINUL N-539 SG	BASF
	Octyl diméthyl PABA	ESCALOL 507	ISP
	Octyl méthoxycinnamate	PARSOL MCX	Givaudan/Roux
	Octyl salicylate	UVINUL O-18	BASF

	PABA	n° 102	Merck
	Acide sulfonique 2-phényl- benzimidazole-5	EUSOLEX 232	Merck
	3-(4-méthylbenzylidène)-Camphre	EUSOLEX 6300	EM Ind.
5	4-isopropyl dibenzoyl methane	EUSOLEX 8020	EM Ind.
	Butyl méthoxy dibenzoyl methane	PARSOL 1789	Givaudan/Roux
	Etocrylène	UVINUL N-35	BASF

On peut également utiliser en tant que filtre solaire tous les composés autorisés
 10 dans la directive Européenne N° 76/768/CEE, et ses annexes.

La composition selon l'invention peut comprendre également des agents solaires
 inorganiques tels que : de l'oxyde de zinc sous forme de particules de taille moyenne
 compris entre 1 et 300 nm, de l'oxyde de fer sous forme de particules de taille moyenne
 15 compris entre 1 et 300 nm, de la silice sous forme de particules de taille moyenne
 compris entre 1 et 100 nm.

Les compositions peuvent comprendre aussi des additifs tels que :

- des conservateurs par exemple les ester de para-hydroxy-benzoate ;
- 20 - des antioxydants tels que le butylhydroxytoluène ;
- des humectants tels que le glycérol, le sorbitol, le dibutylphtalate, la gélatine, les
 PEG par exemple les PEG 200-600 ;
- des solutions tampons telles que des mélanges d'acide lactique et de soude ou
 de triéthanolamine ;
- 25 - des cires telles que la cire d'abeille, de paraffine ;
- des extraits de plantes ;
- des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de
 l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN (nom de marque)
 ou tout agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisé
 30 traditionnellement des les compositions cosmétiques sont généralement introduits dans
 ces compositions à hauteur de 0,01 à 3 % en poids. La quantité de ces produits est
 généralement ajustée pour éviter toute prolifération de bactéries, moisissures ou
 levures dans les compositions cosmétiques. Alternativement à ces agents chimiques, on
 peut parfois utiliser des agents modifiants l'activité de l'eau et augmentant fortement la
 35 pression osmotique comme les carbohydrates ou des sels ;

- ...

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des résines fixatives. Ces résines fixatives sont généralement présentes à des concentrations comprises entre 0.01 et 10%, préférentiellement entre 0,5 et 5 %. Les résines fixatives constituant des compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention

5 sont préférentiellement choisies parmi les résines suivantes : acrylate/acrylamide copolymère, polyvinyl méthyl éther/maléic anhydride copolymère, vinyl acétate/ acide crotonique copolymère, octylacrylamide/acrylate/butylaminoéthyl méthacrylate copolymère, polyvinylpyrrolidone (PVP), copolymères de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle (VA),

10 alcool polyvinylique, copolymère de l'alcool polyvinylique et d'acide crotonique, copolymère d'alcool polyvinylique et d'anhydride maléique, hydroxypropyl cellulose, hydroxypropyl guar, polystyrène sulfonate de sodium, polyvinylpyrrolidone/éthyl méthacrylate/ acide méthacrylique terpolymère, monométhyl éther de poly(méthylvinyl éther - acide maléique), les copolymères polytéraphtate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol,

15 glycol, les copolymères polytéraphtate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol / polyisophthalate sulfonate de sodium, et leurs mélanges. Les résines fixatives peuvent aussi contenir des motifs polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés comme décrit dans le brevet WO 95/06079.

De manière préférentielle, les résines fixatives seront du type polyvinylpyrrolidone

20 (PVP), copolymères de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle (VA), copolymères polytéraphtate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol, copolymères polytéraphtate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol / polyisophthalate sulfonate de sodium, et leurs mélanges.

Ces résines fixatives sont préférentiellement dispersées ou solubilisées dans le

25 véhicule choisi.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des dérivés polymériques exerçant une fonction protectrice.

Ces dérivés polymériques peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,01 à

30 10 %, de préférence environ 0,1 à 5 %, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2 à 3 % en poids, agents tels que

. les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose

35 . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)

. les alcools polyvinyliques

5 . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;

10 . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)

15 . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)

20 . les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyesters de masse moléculaire en nombre de 300-4000 obtenus à partir d'acide adipique et/ou d'acide téréphtalique et/ou d'acide sulfoisophtalique et d'un diol de masse inférieure à 300, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol de masse moléculaire de 600-4000 et d'un diisocyanate ((FR-A-2 334 698)

. les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)

25 . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)

30 Les performances des compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent aussi être améliorées par l'emploi d'agents plastifiants. L'agent plastifiant pourra constituer entre 0,1 à 20 % de la formulation de préférence de 1 à 15 %. Parmi les agents plastifiants particulièrement utiles, on peut citer les adipates, les phtalates, les isophtalates, les azélates, les stéarates, les copolyols silicones, les glycols, l'huile de ricin, ou leurs mélanges.

35 On peut aussi avantageusement ajouter à ces compositions des agents séquestrants des métaux, plus particulièrement ceux séquestrants du calcium comme les ions citrates ou des agents émoullients comme les silicones ou des huiles ou corps gras utilisés à ce propos dans l'industrie cosmétique (huiles minérales, esters d'acides gras, triglycérides, silicones,).

On peut aussi rajouter des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables comme le collagène ou certains dérivés non allergisants de protéines animales ou végétales (hydrolisats de protéines de blé par exemple), des hydrocolloïdes naturels (gomme de guar, de caroube, de tara,) ou issus de procédés de fermentation comme la gomme xanthane et les dérivés de ces polycarbohydrides comme les celluloses modifiées (par exemple Hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose), les dérivés du guar ou de la caroube comme leurs dérivés cationiques ou des dérivés non-ioniques (par exemple hydroxypropylguar), les dérivés anioniques (carboxyméthylguar et carboxyméthylhydroxypropylguar).

A ces composés, on peut ajouter en association des poudres ou des particules minérales comme du carbonate de calcium, des oxydes minéraux sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (particules de taille inférieure ou de l'ordre de un micromètre, parfois de quelque dizaines de nanomètres) comme de la silice, des sels d'aluminium utilisés généralement comme antitranspirants, du kaolin, du talc, des argiles et leurs dérivés, ...

A ces ingrédients on rajoute généralement pour augmenter l'agrément lors de l'utilisation de la composition par le consommateur, un ou des parfums, des agents colorants parmi lesquels on peut citer les produits décrits dans l'annexe IV ("list of colouring agents allowed for use in cosmetic products") de la directive européenne n° 76/768/CEE du 27 juillet 1976 dite directive cosmétique et/ou des agents opacifiants comme des pigments.

Finalement, la composition peut aussi contenir des polymères viscosants ou gélifiants, comme les polyacrylates réticulés -CARBOPOL commercialisés par GOODRICH-, les dérivés de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les guar et leurs dérivés, la caroube, la gomme de tara ou de cassia, la gomme xanthane, les alginates, les carraghénanes, les dérivés de la chitine comme le chitosan utilisés seuls ou en association, ou les mêmes composés, généralement sous la forme de polymères hydrosolubles modifiés par des groupements hydrophobes liés de manière covalente au squelette polymère comme décrit dans le brevet WO 92/16187 et/ou de l'eau pour amener le total des constituants de la formulation à 100 %.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des agents dispersants polymériques en quantité de l'ordre de 0,1 à 7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que :

les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides

- carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maleique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères
- 5 d'acide arylque et d'anhydride maleique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)
- . les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

10

EXEMPLES

Test de photostabilité

- 15 La composition cosmétique à tester est introduite via une cellule en quartz dans un appareil Sun-Test de Heraeus et soumise à une énergie E de 500 W/m² à une température T de 30 °C durant 2 h en l'absence d'oxygène.

- Le contrôle de la photostabilité se fait par observation de la coloration de la formulation à l'aide d'un colorimètre XENOTEST. La coloration est quantifiée au moyen
- 20 des coordonnées chromatiques L*, a* et b* dans le système CIE 1976 (L*, a*, b*) tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR) couleur colorimétrique X08-12 (1983).

- Exemple 1 - Préparation d'une dispersion selon l'invention avec un traitement à
- 25 base de CeO₂ (25 %), SiO₂, Al₂O₃

Etape 1 - Hydrolyse

On ajoute successivement à 1300 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,73 mol/kg :

- 30 - 121 g d'acide chlorhydrique à 36 %,
- 15,14 g d'acide citrique,
- 1562 g d'eau épurée,
- 10,30 g (3,6 % /TiO₂) de germes d'anatase présentant une taille comprise entre
- 5 et 6 nm.

- 35 Le mélange est porté à ébullition et y est maintenu pendant 3 h.

Etape 2 - Récupération des particules et remise en dispersion

La solution est ensuite filtrée et les particules obtenues sont lavées à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures. Elles sont ensuite redispersées à pH 9 (contrôlé par l'ajout de soude) avec un extrait sec est de 20 % en poids.

5

La dispersion obtenue est stable. La taille des particules mesurée par MET est de 60 nm. L'analyse par diffraction X indique que les particules sont à base de dioxyde de titane uniquement sous forme anatase. Les particules sont sous forme de dioxyde de titane polycristallin, elles présentant une surface spécifique BET de 300 m²/g.

10

Etape 3 - Traitement des particules par un composé du cérium

On utilise une solution 1 qui est une solution aqueuse d'acétate de cérium obtenue par dissolution de 67,8 g d'acétate de cérium dans 932 g d'eau.

15

On introduit 1159 g de la dispersion obtenue à l'issue de l'étape 2 dans un réacteur de 3 litres muni d'une agitation. Puis, on ajoute 240 g d'eau épurée. Le pH de la dispersion est ajusté à 9 par ajout de soude. La température est maintenue à 25 °C.

On introduit ensuite la solution 1 de façon continue avec un débit de 500 ml/h. Le pH est régulé à 9 par introduction simultanée d'une solution aqueuse de soude 5 M et d'une solution aqueuse d'acide phosphorique 1 M. On effectue ensuite un mûrissement de 1 heure à 25 °C, toujours sous agitation.

20

Etape 4 - Traitement des particules par de la silice et de l'alumine

25

On utilise les solutions suivantes :

- solution 2 : solution aqueuse de silicate de cérium obtenue par dissolution de 108,78 g de silicate de sodium dans 100 g d'eau (silicate de sodium à 355 g/l de SiO₂ et rapport molaire SiO₂/Na₂O = 3,3)

30

- solution 3 : solution aqueuse d'aluminate de sodium obtenue par dissolution de 39,28 g d'aluminate de sodium dans 40 g d'eau (aluminate de sodium à 24 % d'Al₂O₃ et 19 % de Na₂O)

35

Le milieu réactionnel issu de l'étape 3 est chauffé à 90 °C (montée en température en 35 min) et la solution 2 est introduite avec un débit de 2 ml/min. Le pH est régulé à 9 par l'introduction de H₂SO₄ 3M. On effectue un temps de mûrissement de 1 heure à 90 °C.

Toujours à 90 °C et à pH 9, on introduit la solution 3 avec un débit de 2 ml/min, puis on laisse mûrir 1 heure. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante.

5 La dispersion obtenue est centrifugée. Le gâteau obtenu est lavé avec de l'eau épurée puis ce gâteau est redispersé en milieu aqueux à pH 9.

L'extrait sec de la dispersion est de 25 % en poids.

La taille des particules mesurée par MET est de 60 nm. Le taux de cérium est de 25 % en poids, exprimé en Ce_2O par rapport au TiO_2 , le taux de SiO_2 est de 15 % en poids et celui de Al_2O_3 de 5 %.

Exemple 2 - Préparation d'une dispersion selon l'invention avec traitement de surface à base de CeO_2 (5 %), SiO_2 , Al_2O_3

15

Etape 1 - Hydrolyse

On réalise la même hydrolyse que dans l'étape 1 de l'exemple 1.

Etape 2 - Récupération des particules et remise en dispersion

20

On réalise la même étape 2 que dans l'exemple 1.

Etape 3 - Traitement des particules par un composé du cérium

25 On utilise une solution 4 qui est une solution aqueuse d'acétate de cérium obtenue par dissolution de 13,56 g d'acétate de cérium dans 750 g d'eau.

On introduit 1159 g de la dispersion obtenue à l'issue de l'étape 2 dans un réacteur de 3 litres muni d'une agitation. Puis, on ajoute 240 g d'eau épurée. Le pH de la dispersion est ajusté à 9 par ajout de soude. La température est maintenue à 25 °C.

30

On introduit ensuite la solution 4 de façon continue avec un débit de 500 ml/h. Le pH est régulé à 9 par introduction simultanée d'une solution aqueuse de soude 5 M et d'une solution aqueuse d'acide phosphorique 1 M. On effectue ensuite un mûrissement de 1 heure à 25 °C, toujours sous agitation.

Etape 4 - Traitement des particules par de la silice et de l'alumine

On utilise les solutions suivantes :

- solution 2 : solution aqueuse de silicate de cérium obtenue par dissolution de 108,78 g de silicate de sodium dans 100 g d'eau (silicate de sodium à 355 g/l de SiO_2 et rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$)

- solution 3 : solution aqueuse d'aluminate de sodium obtenue par dissolution de 39,28 g d'aluminate de sodium dans 40 g d'eau (aluminate de sodium à 24 % d' Al_2O_3 et 19 % de Na_2O)

10

Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 90 °C (montée en température en 35 min) et la solution 2 est introduite avec un débit de 2 ml/min. Le pH est régulé à 9 par l'introduction de H_2SO_4 3M. On effectue un temps de mûrissement de 1 heure à 90 °C.

- Toujours à 90 °C et à pH 9, on introduit la solution 3 avec un débit de 2 ml/min, puis on laisse mûrir 1 heure. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante.

- La dispersion obtenue est centrifugée. Le gâteau obtenu est lavé avec de l'eau épurée puis ce gâteau est redispersé en milieu aqueux à pH 9.

- L'extrait sec de la dispersion est de 25 % en poids.

La taille des particules mesurée par MET est de 60 nm. Le taux de cérium est de 5 % en poids, exprimé en Ce_2O par rapport au TiO_2 , le taux de SiO_2 est de 15 % en poids et celui de Al_2O_3 de 5 %.

Exemple 2 - Préparations cosmétiques anti-UV

On prépare des compositions cosmétiques anti-UV à partir :

- d'une dispersion de dioxyde de titane traitée en surface par 15 % de SiO_2 et 5 % de Al_2O_3 ,
- de la dispersion de dioxyde de titane de l'exemple 1 traitée par 25 % de CeO_2 , 15 % de SiO_2 et 5 % de Al_2O_3 ,
en suivant la formulation suivante :

CTFA	Ingrédients	% en poids
5 cyclométhicone	Mirasil CM5	3
huile minérale	Marcol 82	10
huile de tournesol		4
decyl oléate	Cetiol V	2
acétate de vitamine E		0,3
10 alcool stéarate POE-21	Brij 721	1,5
alcool stéarate POE-2	Brij 72	3
conservateur	Germaben II	0,2
diphényldiméthicone en émulsion	Mirasil DPME-E	3
hydroxypropyl guar	Jaguar HP 8	0,2
glycerol		3
15 acide citrique		qs pour que pH = 6,5
eau déionisée		qs 100
TiO ₂ en dispersion		5

Mesure de photostabilité de la composition

20

Dispersion de TiO ₂ utilisée	Coordonnées colorimétriques		Observation visuelle
	Avant Sun-test	Après Sun-test	
Particules traitées seulement SiO ₂ et Al ₂ O ₃	L* = 88,9 a* = - 0,76 b* = 3,27	L* = 73,81 a* = - 3,08 b* = - 7,04	la formulation devient bleu
Selon ex. 1	L* = 79,36 a* = - 0,20 b* = 14,72	L* = 79,07 a* = 0,40 b* = 16,06	la formulation reste blanche

1. Dispersion de particules de dioxyde de titane anatase obtenue par :

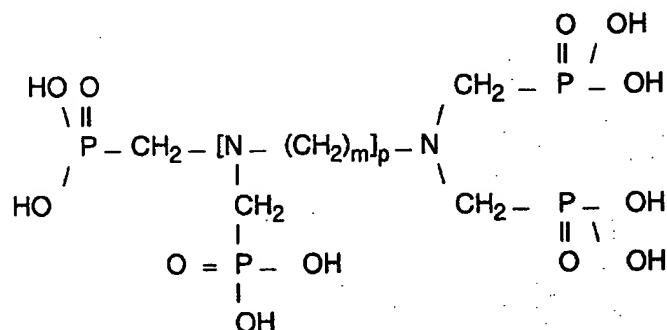
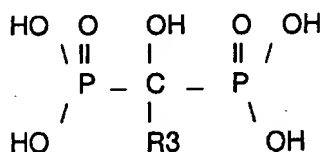
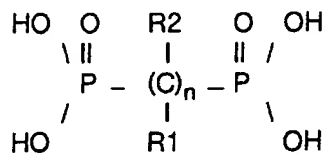
1. hydrolyse d'au moins un composé du titane A en présence d'au moins un

5 composé B choisi parmi :

(i) les acides qui présentent :

- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,
- soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :



dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R1, R2, R3 identiques ou différents représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,

(iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

et en présence de germes de dioxyde de titane anatase présentant une taille d'au plus 5 nm et dans un rapport pondéral exprimé en TiO_2 présent dans les germes/titane présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en TiO_2 compris entre 0,01 % et 3 %.

2. récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et remise en dispersion de ces particules,

3. traitement des particules issues de l'étape 2 par précipitation d'une couche d'au moins un composé du cérium et/ou du fer,

5 4. traitement des particules issues de l'étape 3 par précipitation d'une couche d'au moins un sel, oxyde ou hydroxyde métallique sous forme simple ou mixte.

2. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'après l'étape 4, on récupère les particules obtenues à la suite du traitement, et on les remet en dispersion.

10

3. Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé du titane A est choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures tels que l'oxychlorure de titane, les alcoxydes de titane, les sulfates et les sulfates synthétiques.

15 4. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé B est un acide hydroxydi- ou hydroxytricarboxylique tel que l'acide citrique.

5. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la concentration molaire du composé B par rapport à celle du composé du titane A est comprise entre 0,2 et 10 %.

20

6. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'hydrolyse est effectuée à une température supérieure ou égale à 70 °C.

25 7. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'au cours de l'étape 2, après la récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et avant leur remise en dispersion, on neutralise les particules et on leur fait subir au moins un lavage.

30 8. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'au cours de l'étape 3, on précipite le composé du cérium à partir d'un sel ce cérium tel que l'acétate de cérium, le sulfate de cérium, le chlorure de cérium.

9. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'au cours de l'étape 3, on précipite le composé du fer à partir d'un sel ce fer tel que l'acétate de fer, le sulfate de fer, le chlorure de fer.

35

10. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'au cours de l'étape 3, on précipite une quantité de composé(s) du cérium et/ou du fer telle que le rapport en poids du cérium, exprimé en CeO , et du fer, exprimé en Fe_2O_3 , sur le dioxyde de titane est d'au moins 1 % en poids.
- 5
11. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'au cours de l'étape 4, on précipite une couche d'au moins un composé métallique choisi parmi SiO_2 , ZrO_2 , les oxydes ou hydroxydes de l'aluminium, de zinc, de titane ou d'étain sous forme simple ou mixte.
- 10
12. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'au cours de l'étape 4, on précipite à la surface des particules une couche d'au moins un sel, oxyde ou hydroxyde de silicium ou d'aluminium sous forme simple ou mixte.
- 15
13. Dispersion selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'on précipite le composé du silicium à partir d'un sel de silicium tel qu'un silicate alcalin.
- 20
14. Dispersion selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisée en ce qu'on précipite le composé d'aluminium à partir d'un sel d'aluminium tel que le sulfate d'alumine, l'aluminate de soude, le chlorure basique d'aluminium, l'hydroxyde d'aluminium diacétate.
- 25
15. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'au cours de l'étape 4, on précipite une quantité de sel, oxyde ou hydroxyde métallique telle que le rapport en poids de ces composés métalliques sur le dioxyde de titane est d'au plus 60 % en poids.
- 30
16. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'on introduit de la polyvinylpyrrolidone (PVP) dans une quantité d'au moins 1 % en poids par rapport au dioxyde de titane entre les étapes 2 et 3 et/ou au cours de l'étape 2.
- 35
17. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que les particules de dioxyde de titane présentent un diamètre compris entre 25 et 100 nm.
18. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que l'indice de dispersion des particules est d'au plus 1,3.

19. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée en ce que les particules présentent une surface spécifique d'au moins 50 m²/g.
- 5 20. Poudre à base de dioxyde de titane, caractérisé en ce qu'elle obtenue par élimination de l'eau de la dispersion telle que définie selon l'une des revendication 1 à 19.
21. Utilisation de la dispersion selon l'une des revendications 1 à 19 ou de la poudre selon la revendication 20 en tant qu'agent anti-UV.
- 10 22. Utilisation selon la revendication 21 dans les formulations pour cosmétiques.
23. Composition cosmétique anti-UV, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une dispersion selon les revendications 1 à 19 et/ou au moins une poudre selon la
- 15 revendication 20, en quantité telle que la teneur de ladite composition en dioxyde de titane est d'au moins 1 %, de préférence d'au plus 25 % en poids.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2750693

N° d'enregistrement
nationalFA 533279
FR 9608460

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	US 4 923 682 A (ROBERTS GEORGE L ET AL) 8 Mai 1990 * le document en entier *	1
A	---	3-7
Y	WO 95 12638 A (DU PONT) 11 Mai 1995 * le document en entier *	1
A	---	8-15
A	EP 0 335 773 A (RHONE POULENC CHIMIE) 4 Octobre 1989 * le document en entier *	1-7
A	---	
A	EP 0 351 270 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17 Janvier 1990 * le document en entier *	1-7
A	---	
A	DE 43 02 896 A (DEGUSSA) 4 Août 1994 * le document en entier *	9

		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C01G C09C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
27 Mars 1997		LIBBERECHT, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention		
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.		
D : cité dans la demande		
L : cité pour d'autres raisons		
.....		
& : membre de la même famille, document correspondant		